

<報文>Nb-Ti スクラップリサイクルの工業化試験 (I) : Nb-Ti スクラップの塩素化物精製試験

| | |
|-----|--|
| 著者 | 伊藤 富士隆, 菅原 尚生, 五十嵐 章, 町澤 忠一, 神足 俊彦, 富樫 三男, 佐藤 修彰, 南條 道夫 |
| 雑誌名 | 東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University |
| 巻 | 49 |
| 号 | 1/2 |
| ページ | 33-44 |
| 発行年 | 1994-03-30 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/33874 |

Nb-Ti スクラップリサイクルの工業化試験 (I)

— Nb-Ti スクラップの塩素化および塩化物精製試験 —

伊藤 富士隆*, 菅原 尚生*, 五十嵐 章*, 町澤 忠一*
神足 俊彦*, 富樫 三男*, 佐藤 修彰**, 南條 道夫***

Operation of the Recycling Plant of Nb-Ti Scrap (I).

Chlorination of Nb-Ti Scrap and Purification of Chlorides.

By Fujitaka ITO, Hisao SUGAWARA, Akira IGARASHI, Chuichi MACHIZAWA
Toshihiko KOUTARI, Mitsuo TOGASHI, Nobuaki SATO and Michio NANJO.

An industrial plant for the recycling of the Nb-Ti alloy scrap was proposed and constructed. The proposed plant which produces high purity UFP Nb₂O₅ consists of chlorination, distillation, hydrogen reduction, alkoxidation and hydrolysis processes. A NbCl₅-TiCl₄ mixture was obtained by the operation of chlorination plant of Nb-Ti alloy at 300°C. The content of TiCl₄ in the NbCl₅ was decreased less than 15ppm by the distillations of NbCl₅-TiCl₄ at 136 and 204°C. The hydrogen reduction process in which Nb₃Cl₈ was formed from NbCl₅ was effective for the production of 4N grade NbCl₅ containing trace amount of tantalum. (Received October 1, 1993)

Keywords: niobium, titanium, superconductor, scrap, chlorination, alkoxidation, recycling, plant operation, hydrogen reduction.

1. 緒 言

最近の先端技術におけるレアメタルの重要性はいよいよ増大し、素材の高純度化と新しい機能の発現が追求されている。一方、これらレアメタルを資源面からみると殆ど輸入に頼っており、レアメタルの安定供給のための備蓄がなされているが、経済的な問題により十分に対応できていない。このような状況を打開していくためには、スクラップにより形成されつつある都市鉱山の積極的な開発と、これらスクラップからの高度素材への転換プロセスの開発が基本戦略となる。リサイクリングを行う際には、1) スクラップのキャラクタリゼーション、2) 有価成分の分離濃縮や不純物の単体分離に適した選別法の検討、3) 得られる産物の従来の精製加工プロセスへのフィードバック、4) 高品質素材としての利用の検討などが挙げられる。筆者らは、これまでに都市鉱山から産出されるスクラップの処理と高度有効利用によるリサイクルプロセスの開発について研究してきた¹⁻⁷⁾。しかし、多くのレアメタルに関しては、殆ど適切なリサイクリングプロセスが確立されていないのが現状である。著者らは、レアメタルの中でもニオブおよびタンタルについて、種々の資源からの製錬、精製法の開発研究の一つとして、超伝導 Nb-Ti スクラップからのリサイクリングについて検討してきた⁸⁾。

素材工学研究所報告 第2114号

* 東北東ソー化学株式会社

** 東北大学素材工学研究所

*** 東北大学素材工学研究所 (平成2年5月26日逝去)

ニオブは、わが国において年間約 3000t 使用され、その内、鉄鋼用が96%以上である。金属ニオブとしては、超伝導用 Nb-Ti 合金あるいは Nb₃Sn 線材として15 t が使用されたが⁹⁾、殆どが米国 Teledyne Wah Chang 社からの輸入である。この他、強誘電体あるいは光学レンズ用の酸化ニオブとして70 t 程度、超硬工具用の炭化ニオブとして10 t 程度の需要があるが、リサイクルはされていない¹⁰⁾。一方で、これらの用途には、現在純度 3 N のものが使用されているが、高性能化と新機能の出現のために 4 N 以上の高純度化が要求されている。超伝導 Nb-Ti 合金スクラップは、発生量の大半が工場内スクラップとなったものであり、不純物成分が少なく、形態もワイヤおよび棒状のものが多く、処理しやすい。また、ニオブおよびチタンの値段が高いので、経済的な面からもリサイクルできる可能性が高い。

リサイクリングを行う方法は乾式法と湿式法に大別できる。このうち乾式法は湿式法に比して一般に工程の簡略化、廃棄物の減容化などの利点を有する反面、分離精度においては不利であった。しかし、塩化物を経由する乾式法は、塩化物の精留などにより分離精度が改善される。また塩化物自体が、超微粉、薄膜など機能性材料合成の原料となる有機金属化合物への展開が可能な特性を有しており、レアメタルスクラップのリサイクリングの有力な方法の一つであると考えられる。筆者らはこの点に注目して塩化法による Nb-Ti 超伝導線材スクラップのリサイクリングを検討し、これまでの基礎研究により、スクラップのキャラクターゼーション¹¹⁾ならびに基本プロセスを報告した^{12,13)}。これまでの基礎研究成果をもとに新技術開発事業団の昭和62年度委託開発課題として「有機精製法による高融点金属の高純度化技術」の開発を東北東ソー化学株式会社に委託された。開発期間は昭和63年3月より平成4年9月までで、この間、基礎研究結果に基づいての装置のスケールアップや工程の連続運転により製品を製造し、実用化の成果が得られた。

ここでは、基本プロセスをもとに、超伝導 Nb-Ti 合金スクラップを出発原料として、塩素化、アルコキサイド化および加水分解により高純度ニオブ製品（4N の Nb₂O₅ 超微粉）を製造するプロセスの中で、塩素化工程と蒸留精製工程および水素還元工程の試験結果について報告する。

2. 基本プロセス

原料鉱石からのニオブおよびチタンの製錬と Nb-Ti 超伝導線材の製造工程および Nb-Ti 合金スクラップの流れを Fig. 1 に示す。それぞれ 3 N の金属を溶解して、Nb-Ti 合金を得る。続いて銅を被覆し、超伝導線材に加工している。Nb-Ti 合金スクラップとしては、線材加工の各工程で発生し、Nb-Ti 溶解ロスや、Cu 被覆 Nb-Ti 単芯線、同極細多芯線、最終製品などがある。この内、製品完成後の検査により発生する製品スクラップが全体の 9 割をしめる。銅被覆の線材スクラップは脱銅後、Nb-Ti 合金スクラップとして合金製造時のスクラップと共にリサイクルする。塩化法により発生する TiCl₄ はそのまま既存の Kroll プロセスに戻して、スポンジチタンを製造することができる。ニオブも同様なプロセスへのリサイクルにより金属製造も可能であるが、ここではさらに高純度化と素材の機能化による付加価値を高めた製品への展開を試みた。

開発の基本プロセスのフローシートを Fig. 2 に示す。開発するプロセスは塩素化、塩化物蒸留、高純度化、アルコキサイド化および加水分解工程よりなる。原料スクラップにより前処理を行う。銅被覆の線材スクラップの場合には、硫酸銅溶液を用いる電解精製により脱銅を行い、得られる直径 10 μm 程度の Nb-Ti 極細線が原料となる。合金原料スクラップは反応前に脱脂溶剤や希塩酸による洗浄を行う。以下に各工程について述べる。

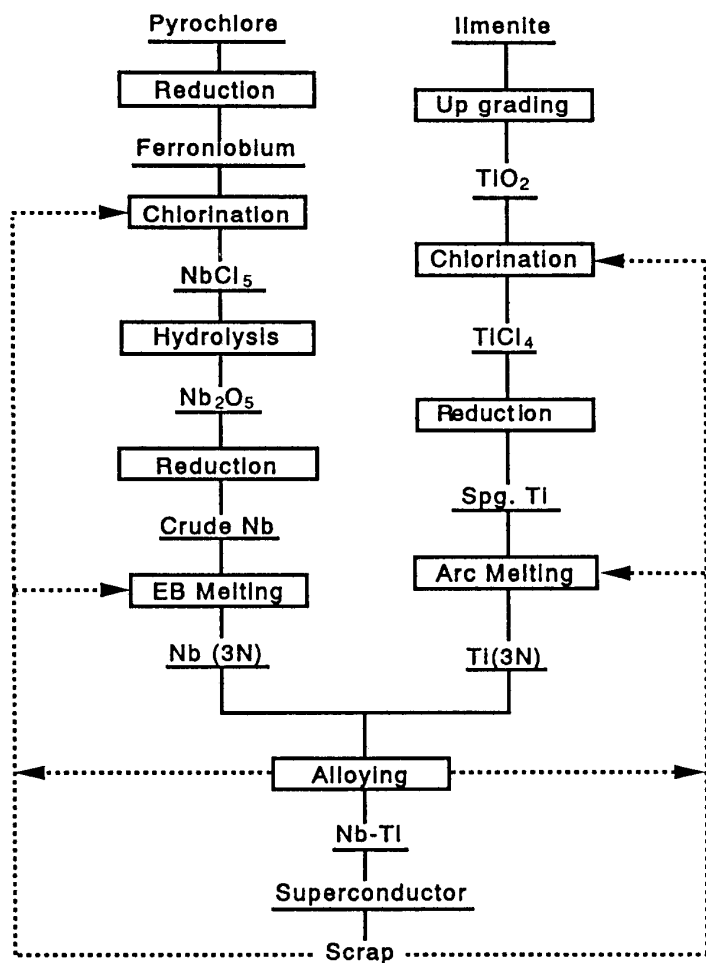


Fig. 1 Production and recycling flow of Nb-Ti alloy superconductor.

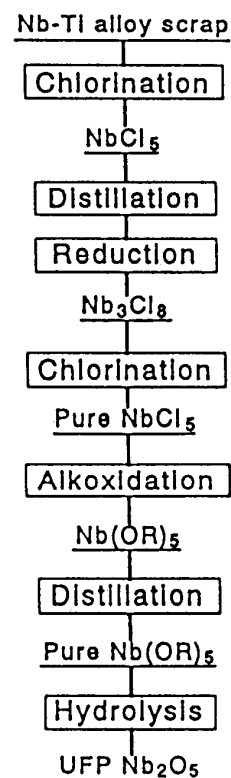


Fig. 2 Fundamental process of the recycling of Nb-Ti alloy scraps.

2. 1 塩素化工程

石英製縦型塩化炉内に原料を充填し、窒素ガスに置換する。炉内温度を250～300℃に加熱して塩素ガスを流すと、Nb-Ti スクラップは塩素と反応して、(1) 式のように NbCl₅ と TiCl₄ の混合ガスを生成する。

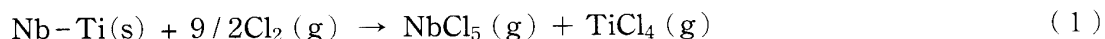


Fig. 3 には NbCl₅、TiCl₄ の蒸気圧と CuCl の蒸気圧、CuCl₂ の分解圧を示す。NbCl₅ の融点、沸点は204、253℃、また TiCl₄ の融点と沸点はそれぞれ-24、136℃であるので、塩化温度の300℃では混合蒸気となる。塩化の着火温度は～150℃であるが、生成する塩化物を気相状態で揮発分離回収するために、300℃付近で塩化する。合金の塩化は、脱酸剤が不要であることや反応効率が良いこと、低温で塩化反応が起こるために塩化装置の耐食性の面など、鉬石のような酸化物を塩化する場合と比べて利点が多い。生成した NbCl₅-TiCl₄ は、コンデンサーに凝縮させて回収する。銅被覆の線材をそのまま塩化する場合には、NbCl₅ と TiCl₄ の他に銅の塩化物も生成する。しかし CuCl₂ あるいは CuCl は NbCl₅ や TiCl₄ に比べ、蒸気圧が低いので、蒸留による分離が可能である。しかしながら生成する銅の塩化物が原料スクラップを覆い、塩素化を阻害することが考えらるので、原料スクラップの脱銅が必要である。

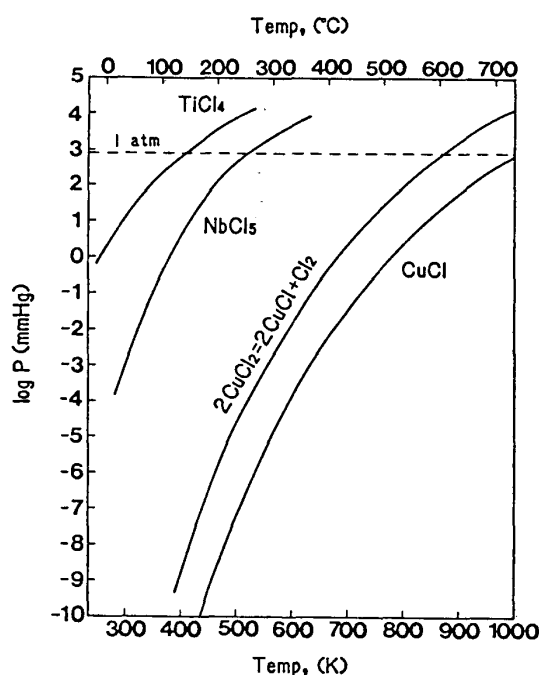
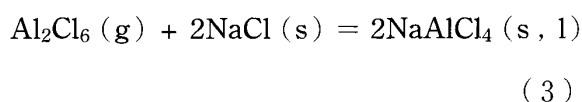
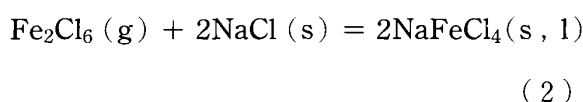


Fig. 3 Vapor pressure of niobium, titanium and copper chlorides.

また, NbCl_5 中の鉄およびアルミは塩化によりそれぞれ FeCl_3 および AlCl_3 を生成する. これらの塩化物蒸気は気相で2量体を取り, NbCl_5 蒸気を $\sim 150^\circ\text{C}$ に保った NaCl ペレットと接触させると, 次のような反応により鉄およびアルミは塩化物錯体を生成してトラップされるが, NbCl_5 は反応せずそのまま通過するので, NbCl_5 中の鉄およびアルミを除去できる.



2. 2 塩化物蒸留工程

原料アロイの塩素化により得られる混合塩化物蒸気は, 石英製コンデンサーに送り, 冷却, 凝縮後, 加熱し, NbCl_5 と TiCl_4 の沸点差 (117°C) により蒸留精製する. 揮発分離された NbCl_5 と TiCl_4 の混合蒸気を常温の石英製のコンデンサーに凝縮させて回収する. この場合, NbCl_5 は固体, TiCl_4 は液体で存在するので, 固液混合状態で回収される. 続いて塩化物蒸留へ送られるが, 蒸留は二段で行う. まず, このコンデンサーを $136\sim 140^\circ\text{C}$ に加熱して, 大部分の TiCl_4 を蒸留する. 続いて, NbCl_5 の融点付近に加熱して NbCl_5 を融解させ, 残存している TiCl_4 をさらに蒸留分離して, NbCl_5 を精製する.

2. 3 アルコキサイド合成工程

NbCl_5 はアルコールとの反応によりアルコキサイドを合成する¹⁴⁾. アルコールの種類により生成するアルコキサイドの揮発性や吸湿性が変わる. ここでは主として n -ブタノール (以下 $n\text{-BuOH}$ とする) を使用する. 窒素雰囲気中で NbCl_5 をベンゼン中に溶解し, アルコールを加えると常温にて (4) 式のように反応が進行する.



反応を完結させるために副生する HCl を NH_3 により中和し, (5) 式のように NH_4Cl として沈澱させる.



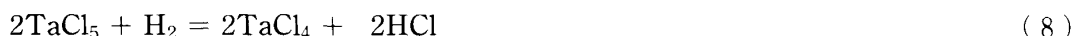
アルコキサイドを合成する反応方式として, バッチ方式と連続反応方式を取り上げた. バッチ方式は, 反応管からの NbCl_5 の蒸気をシャワー状に流下するアルコールとベンゼンの混合溶媒中に導き, 直接アルコキサイドを合成する方式である. 一方, バッチ方式では, NbCl_5 蒸気をコンデンサーに凝縮, 固化させた後, 混合溶媒を添加, 循環させながらアルコキサイドを合成する

方式である。反応終了後、保留粒子径が $1\mu\text{m}$ のろ布を使用して NH_4Cl を加圧ろ過分離し、溶液は溶媒回収蒸留槽に回収する。この際、沈澱に付着する $\text{Nb}(\text{OBU}^n)_5$ をできる限り回収するために、ベンゼンまたはアルコールとの混合溶媒で洗浄する。ろ液および沈澱洗浄液中の過剰ベンゼン、 $n\text{-BuOH}$ は蒸留により回収する。その後、生成した $\text{Nb}(\text{OBU}^n)_5$ を蒸留槽より回収する。

2. 4 高純度化工程

3 N から 4 N への高純度化を図るためには如何に同族元素のタンタルを分離するかにある。具体的には、タンタル濃度を 1000ppm から 100ppm 以下に下げることが必要になる。高純度化の方法として、3 N の NbCl_5 の水素還元による精製法とアルコキサイドの蒸留による精製法について検討した。

まず、 NbCl_5 の水素還元精製法では、 NbCl_5 と TaCl_5 の水素による選択的な還元反応を利用する。Fig. 4 には (6) ~ (9) 式の水素還元反応の ΔG° の温度変化を示す¹⁵⁾。この図より NbCl_5 は水素により還元され、350℃以上の温度では NbCl_4 よりも Nb_3Cl_8 を生成することがわかる。



一方、 TaCl_5 の還元反応 ((8), (9) 式) の ΔG° は正であるので、この温度範囲では還元されない。そこで NbCl_5 を水素により 550℃ で反応させて Nb_3Cl_8 として反応容器に回収し、 TaCl_5 を蒸留により分離できることがわかる。 Nb_3Cl_8 は空気中での取扱いが可能であり、還元反応容器より取り出し、塩素化炉に移して、再度塩素化反応を行い、高純度の NbCl_5 として回収する。

アルコキサイドの蒸留による精製を行う場合、アルコキサイドの種類により、 $\text{Nb}(\text{OR})_5$ と $\text{Ta}(\text{OR})_5$ の蒸気圧差が異なる。Table 1 には両者のアルコキサイドの蒸気圧を示す¹⁴⁾。 NbCl_5 (b.p. 253℃) および TaCl_5 (b.p. 248℃) の沸点差が 5℃ であるので、これ以上のより大きい沸点差をもつアルコキサイドとしては、 n -ブトキサイドと i -プロポキサイドが考えられる。 n -ブトキサイド

の蒸留では、一段でタンタル濃度を 640ppm から 460ppm へと低減させており⁵⁾、蒸留段数の増加による純度 4 N のニオブの製造が期待できる。また i -プロポキサイドを用いる蒸留により、

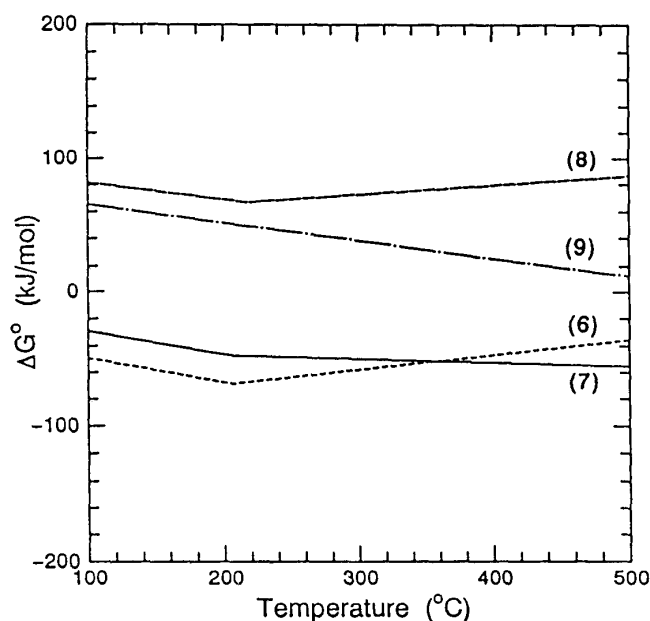


Fig. 4 ΔG° change of the hydrogen reduction of NbCl_5 and TaCl_5 as a function of temperature¹⁵⁾.

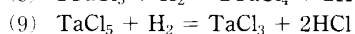
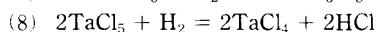
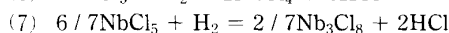
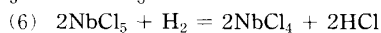


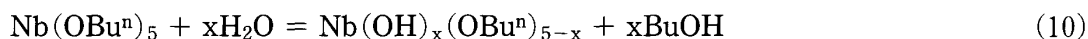
Table 1 Boiling points of alkoxides of niobium and tantalum¹⁴⁾.

| Nb(OR) ₅ B.P.(°C / mmHg) | | Ta(ob) ₅ B.P.(°C / mmHg) | |
|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
| Nb(OMe) ₅ | 153 / 0.1 | Ta(OMe) ₅ | 130 / 0.2 |
| Nb(OEt) ₅ | 156 / 0.05 | Ta(OEt) ₅ | 146 / 0.15 |
| Nb(OPr ⁿ) ₅ | 166 / 0.05 | Ta(OPr ⁿ) ₅ | 184 / 0.15 |
| Nb(OPr ⁱ) ₅ | 60 - / 0.1 | Ta(OPr ⁱ) ₅ | 122 / 0.1 |
| Nb(OBu ⁿ) ₅ | 197 / 0.15 | Ta(OBu ⁿ) ₅ | 217 / 0.15 |

一段でタンタル濃度を半減させているが⁵⁾, Nb(OPrⁱ)₅ が固体のために昇華精製となり, 原料の取扱いを考えると, プロポキサイドの方が適している.

2. 5 . 加水分解工程

アルコキサイドを原料として, 乾式あるいは湿式法により機能性セラミックスが合成されている. ここでは Nb(OBuⁿ)₅ の加水分解により, 超微粉 Nb₂O₅ を製造する. 加水分解反応は (7) 式で行われる.



加水分解とともに, 脱水反応および脱アルコール反応が進行し, 得られるニオブ水酸化物を乾燥することにより Nb₂O₅ の超微粉を製造する.

以上の基本プロセスをもとに各工程のスケールアップ試験をおこない, 4 N のニオブ製品を 80 % の収率で製造できる工業化プラントの開発を行った.

3. Nb-Ti 合金の塩素化

3. 1 Nb-Ti 合金スクラップの調製

原料の Nb-Ti 合金スクラップは超伝導 Nb-Ti 合金線を製造する際に発生する Nb-Ti 合金塊屑から切削して得られるチップ状の合金屑である. 3 N のニオブおよびチタンを重量比で 1 : 1 に混合して合金を製造しており, この合金の EPMA による組成分析の結果を Table 2 に示す. 合金の組成は Nb:Ti = 1 : 1 となっていることがわかる. この合金スクラップを望月精密機械工業社製の MS-300-02 型チップクラッシャーにより約 20mm の長さに裁断して塩素化試験に使用した. この裁断機によるスクラップの処理能力は 120~140kg / hr でニオブ製品の生産量を月産 500kg とする場合, 原料スクラップは 1 t 必要であり, この場合, 一月あたりの裁断処理時間は 10 時間程度となる.

Table 2 Chemical composition of Nb-Ti alloy scrap.

| Element | Wt% | at% |
|---------|------|------|
| Nb | 51.8 | 35.6 |
| Ti | 48.2 | 94.4 |

3. 2 合金スクラップの塩素化試験

合金スクラップの予備塩化試験に使用した小型縦型塩化装置を Fig. 5 (a) に示す. 直径

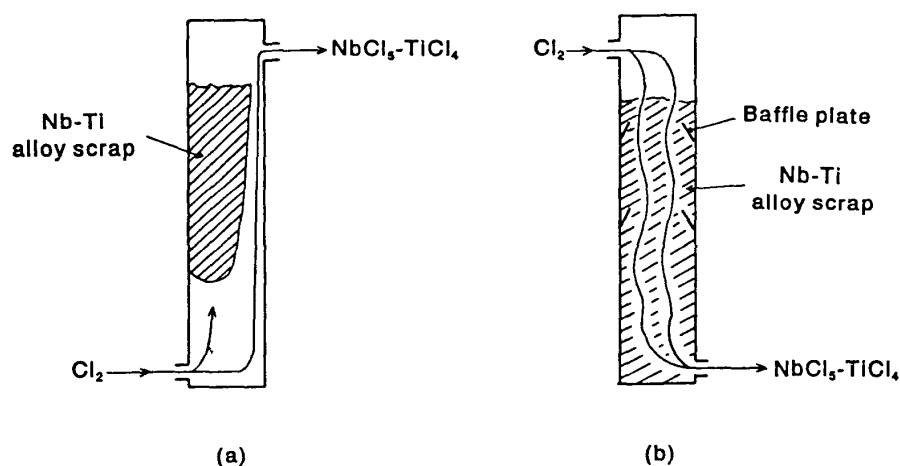


Fig. 5 Chlorinator of the Nb-Ti alloy scrap; (a) Top flow type, (b) Down flow type.

45cm, 高さ 24cm の石英製反応管に合金チップを充填し, 窒素で置換後, 300℃に加熱し, 下部より塩素ガスを 500ml/min. で吹き込みながら塩化を行った. 反応が進むに連れて原料アロイのブロッキングにより特定のガスルートを生ずるようになる(チャンネリング現象)と, これ以降は塩化の効率が低下した. この対策として, 反応管の中央部分に邪魔板を設けたところ, 一部改善がみられたものの, 原料の棚吊り現象がみられ, 効率よく塩化を行うことができなかった. この点を改善するために, 原料を充填後, 塩素の導入方法を上部から下部へのダウンフローとして塩化を行ったところ (Fig. 5 (b)), 原料の棚吊り現象は見られず, 原料チップも徐々に塩化された. この塩化試験での塩利用効率は99%であった.

次にベンチスケールでの塩化試験に使用した縦型塩化装置の外観を Photo. 1 に示す. この写真の右側が塩化炉で, 左側は生成した NbCl_5 の脱鉄, 脱アルミニウムを行う塔で, 直径数 cm

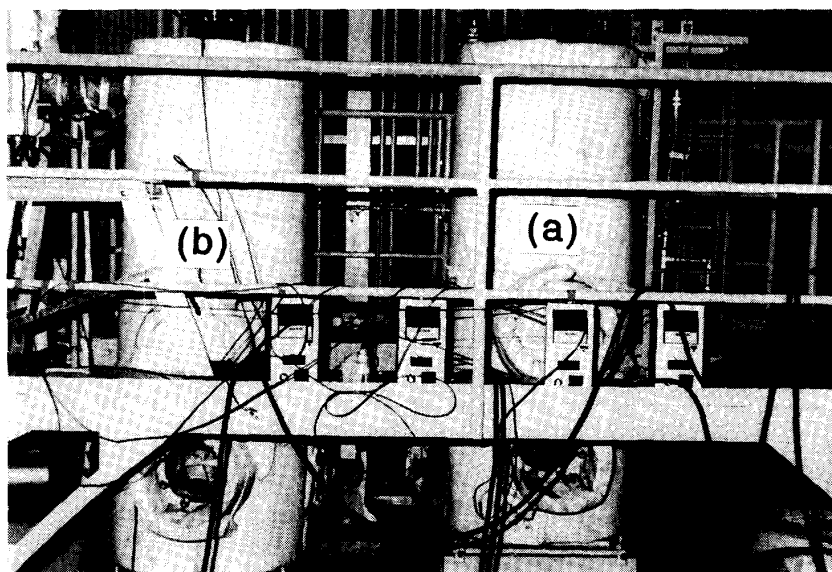


Photo. 1 Outlook of the chlorinator of Nb-Ti alloy scrap; (a) Chlorinator of Nb-Ti alloy scrap, (b) Reactor of the removal of iron and aluminum.

の NaCl ペレットが充填してある。直径 30cm, 高さ 1m50cm の石英製の塩化炉に合金チップを充填し, ラボスケールの場合と同様にして行った。温度 270℃ にて延べ 17.5 時間反応させたところ, 93.2kg の塩素ガスにより, 38.6kg の合金チップを塩化し, その結果 NbCl_5 を 58.4kg と TiCl_4 を 73.4kg を生成したものと考えられる。実際捕集された塩化物の重量は 123.4kg であり, 捕集率は 93% であった。Nb-Ti スクラップの塩化反応は発熱反応であり, 反応中の石英管の側部に赤熱状態の反応ゾーンが見られた。これに対しては, 空冷により反応管温度を低下させる措置を講じたが, 塩素の流量制御による反応の制御も可能である。また, 反応の途中で一部にチャンネリング現象が見られたが, 塩素ガスルートが反応管下部の目皿に達する前に原料スクラップを追加充填することで, 塩化反応を効率よく行った。塩素吹き込み速度が平均 5.33kg/hr において塩素利用効率も 99% 以上と良好な結果が得られた。

Nb-Ti 合金スクラップの塩素化中に, 塩化炉の破損が生じた。この破損については, 緻密化した原料の熱膨張による石英ガラス壁への応力が主原因と考えられる。塩化炉の運転は, 当初, 消費した原料チップを補充しながら, 常時, 満杯に近い状態にして, 半連続方式で行っていたが, このことが原料の緻密化を招き, 破損に至ったものと考えられるので, 毎回原料を使いきるバッチ式に改良した。但し, 塩素化反応温度が石英の歪点 (1070℃) を越えないように窒素ガスで塩素濃度を希釈することにより反応を抑制する必要がある。

4. 塩化物蒸留試験

Nb-Ti 合金スクラップの塩化によりコンデンサーに回収した NbCl_5 - TiCl_4 混合塩化物から, TiCl_4 を分別蒸留により分離して, NbCl_5 を精製する試験を行った。塩化蒸留装置の外観を Photo. 2 に示す。写真右側より第 1 コンデンサー, 第 2 コンデンサーおよび TiCl_4 回収タンクである。第 1 コンデンサーは石英製 (350mm ϕ x1100mmH) で, 第 2 コンデンサーは SUS-316 製 (300mm ϕ x1100mmH) である。プラント建設初期のコンデンサーは, Fig. 6 (a) に示すように, ジャケットへの熱媒循環方式による加熱により TiCl_4 を蒸留し, コンデンサーの底部ヒ-

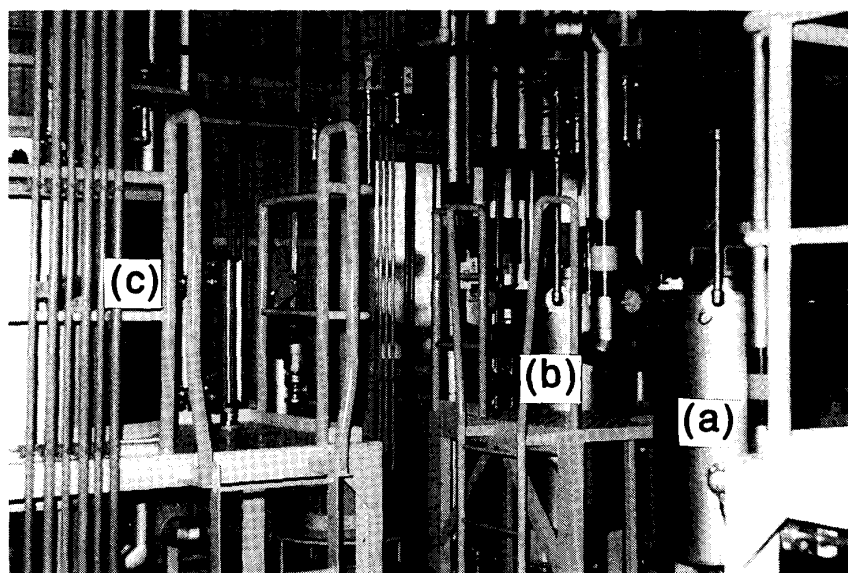


Photo. 2 Outlook of the condensers and the TiCl_4 tank; (a) Condenser 1(quartz), (b) Condenser 2(SUS-316), (c) TiCl_4 tank.

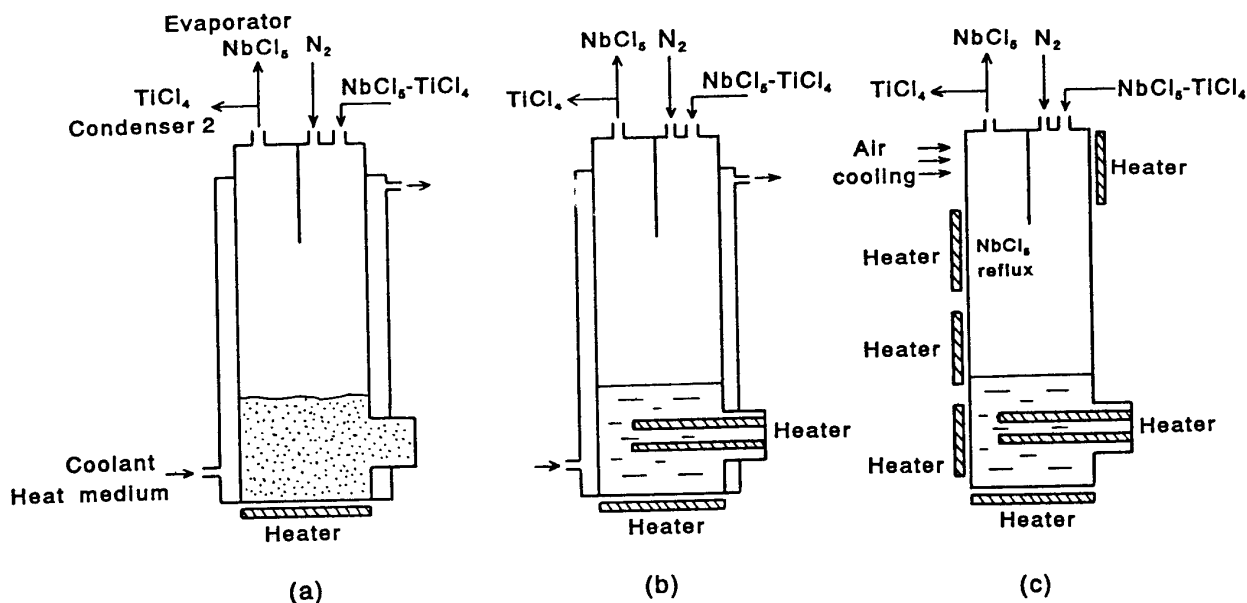


Fig. 6 Fractional distillator of the NbCl_5 - TiCl_4 chlorides; (a) Initial type, (b) Primary improved type, (c) Secondary improved type.

ター (800W) より NbCl_5 の融点付近に加熱して NbCl_5 の精製を試みた。しかし、 NbCl_5 中に残存するチタンの含有量は、2 回行った試験の結果では、1.73%、5.08%と極めて高い値を示した。この原因としては、コンデンサーの中心部では NbCl_5 が完全に溶解しておらず、 TiCl_4 が NbCl_5 の固体中に包含されていたため、蒸留が十分に行われなかったものと考えられる。

そこで、次に NbCl_5 を完全に溶解するために、Fig. 6 (b) のようにコンデンサー下部に内部ヒーターを取付け、加熱の均一化を図った。また、底部ヒーターを 800W から 2500W へと容量を上げて、 NbCl_5 全体を溶融状態にしなが、蒸留分離試験を行った。その結果、 NbCl_5 中の残存 TiCl_4 量は 1032ppm まで低減できたが、まだ不十分である。この原因としては、第 2 コンデンサーからの TiCl_4 の逆流が考えられる。また、熱媒方式では装置の上下共均一に加熱され、 NbCl_5 の飛散ロスが多いという欠点が見られた。

さらに Fig. 6 (c) のように改良を加え、コンデンサーの外壁を 4 つのヒーターで加熱し、各部での温度制御が可能にした。またコンデンサー上部の TiCl_4 が排出される側を空冷して、 NbCl_5 を環流させ、 NbCl_5 の蒸発ロスを抑えるようにした。 NbCl_5 を完全溶解した後、窒素をキャリアガスとして流しながら、残存 TiCl_4 の追い出し試験を行った。Fig. 7 には蒸留精製後の

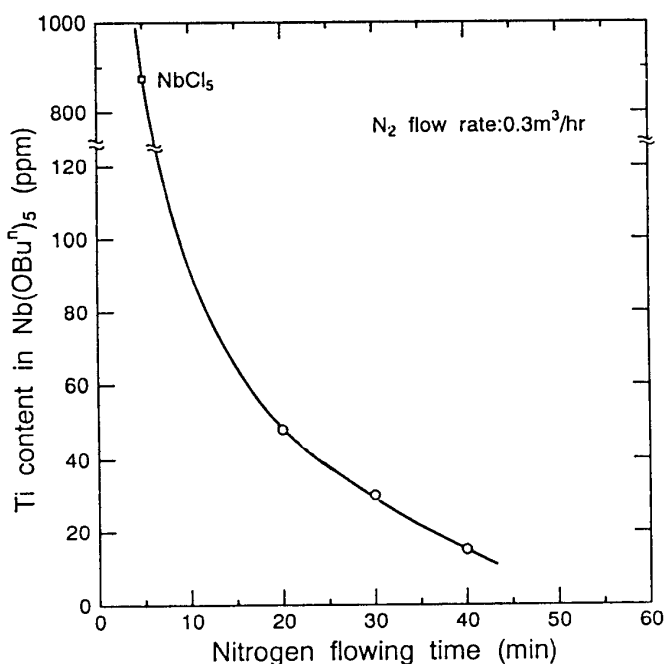


Fig. 7 Removal of titanium from NbCl_5 - TiCl_4 chloride as a function of nitrogen flowing time.

NbCl_5 中の残存チタン含有量の変化を追い出し時間に対して示した. 窒素流量は $0.3\text{m}^3/\text{hr}$ であった. この結果, 40分間窒素を流すことにより, チタン含有量を10数 ppm まで低減できた. Table 3 には得られた NbCl_5 から合成した $\text{Nb}(\text{OR})_5$ の ICP による分析結果を示す. 不純物元素の合計から 3 N の NbCl_5 を生成できることがわかるが, タンタルが 1000ppm 近くあるので, 4 N の高純度ニオブを製造するためにはタンタルの分離除去が不可欠である.

Table 3 Impurities of $\text{Nb}(\text{O}^n\text{Bu})_5$ obtained by the chloride distillation step after the chlorination of Nb-Ti alloy scrap.

| Content of impurities(ppm) | | | | | | | |
|----------------------------|-----|----|----|----|----|----|----|
| Ti | Ta | Fe | Ni | Cr | Al | Mn | Ca |
| 14 | 980 | 15 | 5 | 6 | 7 | 6 | 15 |

5. 水素還元工程

Fig. 8 に NbCl_5 の水素還元装置を示す. この装置は, NbCl_5 蒸発器, 反応器, 未反応 NbCl_5 を捕集する回収トラップおよび副生する HCl を処理するガス吸収器より構成される. 反応は NbCl_5 と水素の気相還元反応である. 反応器の上部に NbCl_5 蒸発器より移送されてきた NbCl_5 蒸気用の入り口配管に, 水素用の配管が内装されており, 反応器内部の配管の出口付近で NbCl_5 と水素が混合し, 還元反応が行われる. 反応器は 2 基連結されているが, これは Nb_3Cl_8 の回収率を上げるためである. 得られた Nb_3Cl_8 は再び, 塩素により 300°C で塩化され, NbCl_5 を生成する.

3 で得られた 3 N の NbCl_5 を水素還元工程を経て, アルコキサイド化し, 得られた $\text{Nb}(\text{O}^n\text{Bu})_5$ の不純物の ICP による分析結果を Table 4 に示す. この結果から, タンタルの含有量はトレース量まで減少しており, 不純物金属元素の含有量の合計は, 2 回の試験においても 40ppm 以下であることがわかった. ニオブ純分ベースでのニオブの純度は 99.996% であり, 4 N 以上の純度が得られた.

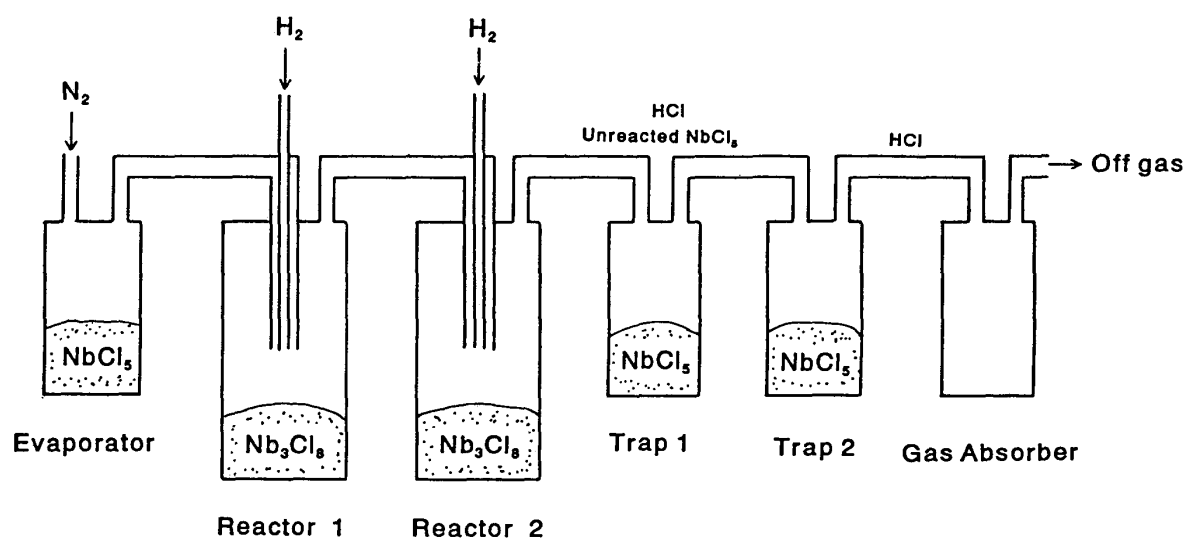
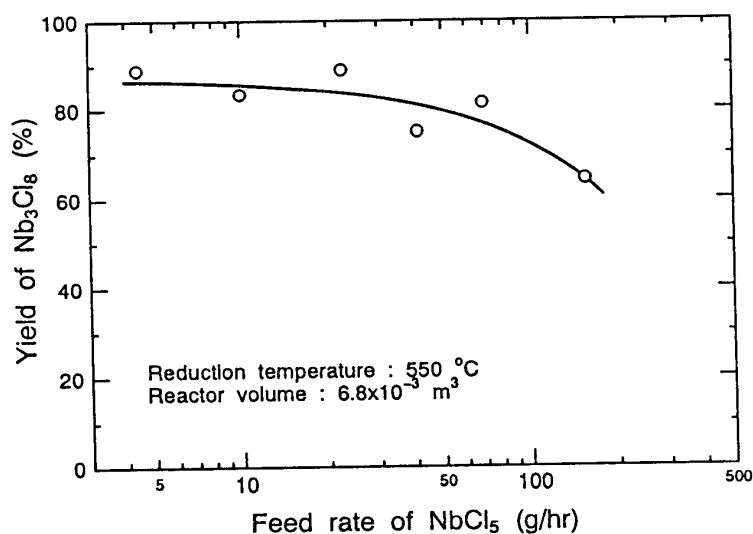


Fig. 8 Reaction apparatus of the hydrogen reduction of NbCl_5 .

Table 4 Impurities of $\text{Nb}(\text{OBU}^n)_5$ obtained by the hydrogen reduction step.

| Run No. | Concentration of impurities(ppm) | | | | | | | | | |
|---------|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| | Ti | Ta | Fe | Cr | Ni | Ca | Mn | Cu | Al | Total |
| 1 | 2 | tr | 7 | tr | 3 | 7 | 3 | tr | 16 | 38 |
| 2 | 2 | tr | 10 | 1 | tr | 7 | 3 | tr | 11 | 34 |

水素還元反応工程での Nb_3Cl_8 の収率について調べてみると、 NbCl_5 の供給速度に対して Fig. 9 のような結果が得られた。図中、測定点を最小二乗した結果を曲線で示してある。この結果から、供給速度が速いほど、 Nb_3Cl_8 の収率が低下する傾向が見られる。そこで、1 回目の水素還元反応での NbCl_5 供給速度を 20kg/hr で行い、未反応の NbCl_5 の供給速度を 5g/hr で行ったところ、それぞれの収率は 85.0 および 87.2% を示し、 Nb_3Cl_8 の回収率をさらに向上させることができた。水素還元反により生成する Nb_3Cl_8 は反応器内壁や天板、底板に付着しており、板状に剥離させて回収できる。

**Fig. 9** Yield of Nb_3Cl_8 obtained by the hydrogen reduction of NbCl_5 as a function of the feed rate of NbCl_5 .

6. 結 言

超伝導用 Nb-Ti 合金スクラップのリサイクルの工業化のために、スクラップの塩素化、塩化物蒸留、アルコキサイド化、高純度化および加水分解の工程から構成され、超微粉 Nb_2O_5 の製造を行う基本プロセスを提案し、塩素化、塩化物蒸留、水素還元工程について工業化試験を行った。結果は次のように要約される。

- (1) Nb-Ti 合金スクラップは塩素と 300℃ 付近で反応して、 NbCl_5 - TiCl_4 混合塩化物が得られた。
- (2) 塩素化炉に邪魔板を設け、塩素ガスをダウンフロー方式にすることにより塩素化は改善され塩素利用効率を 99% にまで高めることができた。
- (3) 136℃ および 204℃ 付近の二段の蒸留操作により NbCl_5 中の TiCl_4 を 15ppm まで低減できた。
- (4) 550℃ での水素還元により NbCl_5 を選択的に Nb_3Cl_8 まで還元し、蒸留操作によりタンタルをトレース量まで低減させて 4 N の NbCl_5 を得ることができた。

文 献

- 1) 南條道夫: 選研彙報, **43** (1987), 239.
- 2) 佐藤修彰, 南條道夫: 資源処理技術, **34** (1987), 36.
- 3) Sato, N. and Nanjo, M.: High Temp. Mater. Process., **8** (1988), 39.
- 4) 韋 悦周, 佐藤修彰, 竹中俊英, 南條道夫: 資源・素材学会誌, **105** (1989), 181.
- 5) 佐藤修彰, 南條道夫: 資源・素材学会誌, **105** (1989), 745.
- 6) 韋悦周, 佐藤修彰, 南條道夫: 資源・素材学会誌, **105**, (1989), 965.
- 7) 佐藤修彰, 竹中俊英, 韋 悦周, 南條道夫: 選研彙報, **46**, (1990), 96.
- 8) Sato, N., Mimura, K. and Nanjo, M.: Proc. MMIJ / IMM Joint Symp., Kyoto, (1989), 603.
- 9) 金属時評編: '93 新金属データブック, (1993), 363, ホーマットアド.
- 10) 新金属協会編: レア金属のリサイクルに関する調査研究報告書, 1990, 97.
- 11) 南條道夫, 伊藤良雅, 佐藤史生, 佐藤雄孝: 選研彙報, **43**, (1987), 215.
- 12) 南條道夫, 佐藤修彰: 日本公開特許広報, 昭63-274725, (1988).
- 13) 南條道夫: 日本公開特許広報, 平 1-75436, (1989).
- 14) Bradley, D. C., Mehrotra, R. C. and Gaur, G. P.: *Metal Alkoxides*, Academic Press, (1978).
- 15) Barin, I., Knack, O. and Kubaschewski, O.: *Thermodynamical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, (1976).